



PATENT 4/051703

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 16 SEP 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

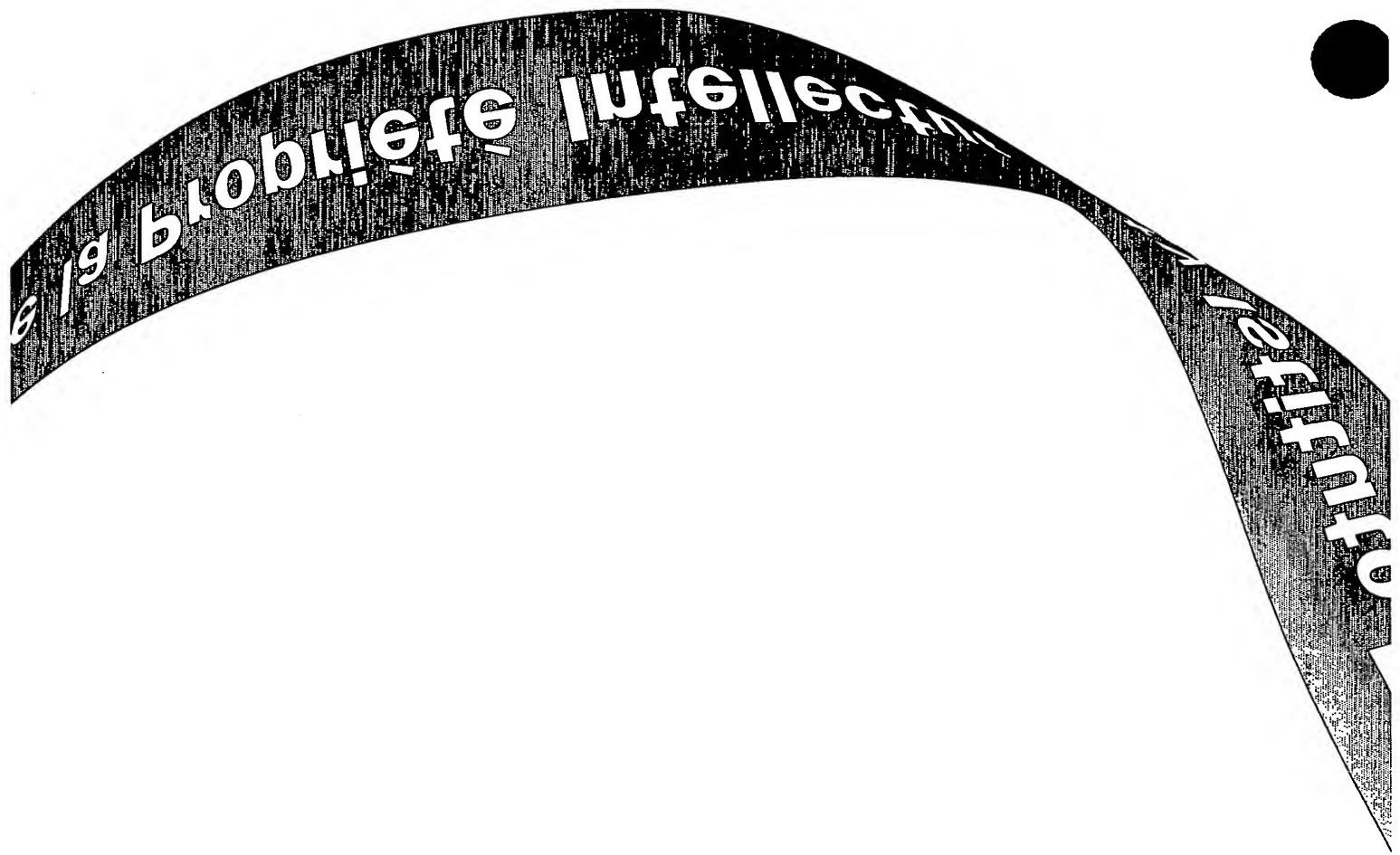
Bern, 2 JUNI 2004

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Heinz Jenni

Post Application Control



YU SHAN
YU WU
YU YU
YU YU

Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01363/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Photovernetzbare Polyurethane zur Beschichtung oder Strukturierung von Oberflächen.

Patentbewerber:
Vantico GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel

Vertreter:
Solvias AG Patente, WKL-402.4.26
Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 07.08.2003

Voraussichtliche Klassen: C08F, C08G

Photovernetzbare Polyurethane zur Beschichtung oder Strukturierung von Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft lineare Polyurethane mit wiederkehrenden Strukturelementen von Diolen, die wenigstens eine Carboxylgruppe enthalten, mit wiederkehrenden Strukturelementen von Diisocyanaten, und gegebenenfalls mit wiederkehrenden Strukturelementen von Diolen; Blockcopolymere aus diesen Polyurethanen, die OH- oder NCO-terminiert sind, mit NCO- beziehungsweise OH-terminierten Polymeren; solche Polyurethane, in denen die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit einem ethylenisch ungesättigten Alkohol oder Epoxid verestert sind; photohärtbare und gegebenenfalls zusätzlich thermisch härtbare Zusammensetzungen, die diese Polyurethane enthalten; mit der gehärteten und gegebenenfalls strukturierten Zusammensetzung beschichtete Materialien; und ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls strukturierten Beschichtungen auf Oberflächen von festen Materialien unter Verwendung der Zusammensetzungen.

In der US-A1-4 794 133 werden mit UV-Strahlung polymerisierbare (härtbare), Acrylat-terminierte Polyurethane aus Diisocyanaten und Diolen zur Beschichtung von optischen Fasern beschrieben.

In der EP-A2-0 414 102 werden modifizierte Isophorondiisocyanate beschrieben, dessen eine Isocyanatgruppe eine Dihydroxyethylaminogruppe als Diolkomponente enthält, und dessen andere Isocyanatgruppe eine über eine Brückengruppe kovalent gebundene ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Diese Monomeren werden zur Herstellung von Polyurethanelastomeren verwendet, mit denen man unter anderem Oberflächen beschichten und unter Einwirkung von Strahlung dann polymerisieren kann.

In der WO 01/25306 werden durch Strahlung polymerisierbare, lineare Polyurethane aus aliphatischen Diisocyanaten, aliphatischen Diolen und monofunktionellen olefinisch ungesättigten Verbindungen beschrieben, die endständige Olefinische Gruppen aufweisen und als Pulverlacke Verwendung finden.

Durch Strahlung polymerisierbare (härtbare), ethylenisch ungesättigte Gruppen enthaltende, lineare Polyurethane sind schon zur Beschichtung von Oberflächen vorgeschlagen worden, siehe EP-A1-0 048 913. Die Polyurethane werden aus Diolen, Diisocyanaten und einem

Umsetzungsprodukt aus Bisphenolen oder Alkylendicarbonsäuren und (Meth)Acrylsäureglycidylester hergestellt. Die Polymeren enthalten keine Carboxylgruppen und sind daher nach einer Polymerisation unter einer Photomaske nicht mit wässrig-basischen Systemen zu einer strukturierten Oberfläche entwickelbar. Um diesen Nachteil zu vermeiden, werden die Copolymeren zu Beschichtungsmitteln formuliert, die ein Copolymer mit kovalent gebundenen Carboxylgruppen enthält. Zur Herstellung werden Umsetzungsprodukte eingesetzt, was verfahrenstechnisch aufwendig ist und oft zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Durch Strahlung polymerisierbare Beschichtungsmittel mit strahlungsempfindlichen Polyurethanen sind in der EP-A1-0 480 251 beschrieben. Die Polyurethane werden aus Diolen, Diisocyanaten und einem Umsetzungsprodukt aus (Meth)Acrylsäure und Polyolen oder Bisepoxiden wie zum Beispiel Diglycidylethern von Bisphenolen hergestellt und zusammen mit anderen ethylenisch ungesättigten Präpolymeren in Wasser dispergiert. Diese Beschichtungsmittel werden ganzflächig aufgetragen und sind nicht mit wässrig-basischen Systemen zu einer strukturierten Oberfläche entwickelbar.

In der WO 02/094904 werden lineare Polyurethane beschrieben, die aus einem Umsetzungsprodukt eines Bisepoxids mit einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure als eine Diolkomponente, einer Carbonsäure mit zwei Hydroxylgruppen als weitere Diolkomponente und gegebenenfalls andere Diole bestehen. Sie werden zur Beschichtung und gegebenenfalls Strukturierung von Oberflächen verwendet und sie sind mit wässrig-alkalischen Medien entwickelbar. Nachteilig bei diesen Systemen ist die vorherige Herstellung der ungesättigten Diolkomponente.

Sowohl unter Einwirkung von aktinischer Strahlung als auch thermisch polymerisierbare polymerisierbare Polyurethane, in denen die strahlungsempfindlichen oder thermisch polymerisierbaren, olefinischen Gruppen nach der Polymerisation der Polyurethan-Komponenten in Seitenketten eingeführt werden, die für eine schnelle Polymerisation eine hohe Strahlungsempfindlichkeit beziehungsweise in Gegenwart von Radikalbildnern auch thermische Empfindlichkeit aufweisen und zusätzlich in wässrig-alkalischen Medien löslich sind, sind nicht bekannt. Ferner sind auch keine Blockcopolymere mit solchen Polyurethanblöcken bekannt. Eine solche Synthesestrategie und solche Blockpolymere sind aber äusserst wünschenswert, da man Polyurethane nach deren Herstellung gezielt bezüglich Säuregrad und Gehalt an olefinischen Gruppen einstellen und den jeweiligen Anwendungserfordernissen anpassen kann. Man erhält darüber hinaus einen funktionellen oder einfach zu

funktionalisierenden Baustein für ein modulares System mit anderen funktionellen Polymeren, mit dem deren Eigenschaften in vielfältiger Weise an Verarbeitung und gewünschte mechanische sowie physikalische Eigenschaften der Endprodukte anpassbar sind.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind lineare Polyurethane aus

- a) wenigstens einem Diisocyanat mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, und
- b) wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist.

Bei den Diisocyanaten kann es sich um aliphatische, cycloaliphatische, aliphatisch-cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Diisocyanate handeln, die bevorzugt 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 16 C-Atome enthalten. Die Isocyanate können unsubstituiert oder zum Beispiel mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy wie Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy substituiert sein.

Die Reste der Diisocyanate der Komponente a) können zum Beispiel der Formel I



entsprechen, worin

R₁ lineares oder verzweigtes C₂-C₂₀-Alkylen, bevorzugt C₂-C₁₆-Alkylen, und besonders bevorzugt C₂-C₁₂-Alkylen; C₃-C₁₂-Cycloalkylen, bevorzugt C₄-C₈-Cycloalkylen, und besonders bevorzugt C₅-C₆-Cycloalkylen; C₂-C₄-Alkylen-C₃-C₁₂-cycloalkylen, und bevorzugt C₂-C₄-Alkylen-C₅-C₆-cycloalkylen; C₂-C₄-Alkylen-C₃-C₁₂-cycloalkylen-C₂-C₄-Alkylen, und bevorzugt C₂-C₄-Alkylen-C₅-C₆-cycloalkylen-C₂-C₄-Alkylen; Bis-C₄-C₈-cycloalkylen und bevorzugt Bis-C₅-C₆-cycloalkylen, C₆-C₁₄-Arylen, bevorzugt C₆-C₁₀-Arylen; -C₆H₄-X₁-C₆H₄-; C₂-C₄-Alkylen-C₆H₄- oder C₂-C₄-Alkylen-C₆H₄-C₂-C₄-Alkylen- bedeutet; und X₁ für eine direkte Bindung, C₁-C₄-Alkylen, C₂-C₆-Alkylen, -O-, -S-, -C(O)-, -CO₂-, -S(O)-, oder -SO₂- steht.

Diisocyanate sind in der Polyurethanchemie vielfach bekannt. Einige bevorzugte Beispiele sind Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona-, Deca-, Undeca- und Dodecamethylen-diisocyanat, 1,3-Propylen- oder -Butylen-diisocyanat, 2,2-Dimethyl-1,3-propyleneiso-

cyanat, 2,3-Dimethyl-1,4-butylen-diisocyanat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexylendiisocyanat, 1,2- oder 1,3-Cyclobutylene- oder Cyclopentylendiisocyanat, Mono-, Di- oder Trimethyl-1,2- oder 1,3-Cyclobutylene- oder Cyclopentylendiisocyanat, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen-diisocyanat, Mono-, Di- oder Trimethyl-1,2-, 1,3- oder 1,4-cyclohexylen-diisocyanat, 1,3- oder 1,4-Cyclooctylen-diisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-2-methyl-cyclohexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,3-dimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Diisocyanatomethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-biscyclohexan, Bis(4-isocyanato-cyclohexyl)methan oder -ethan, 2,3- oder 2,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-tolulol, 2,5- oder 2,6-Diisocyanatoxylool, 2,7-Diisocyanatonaphthalin, 1-Isocyanatomethyl-3- oder -4-cyanatobenzol, 2-Isocyanatomethyl-4- oder -6-cyanatotoluol, 1,3- oder 1,4-Diisocyanatomethylbenzol, 4,4'-Diisocyanato-biphenyl, 4,4'-Diisocyanato-biphenylether, 4,4'-Diisocyanato-biphenylthioether, 4,4'-Diisocyanato-biphenylsulfon, und Bis(4-isocyanatophenyl)methan oder ethan.

Die Diole der Komponente b) enthalten bevorzugt 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 18 C-Atome und bevorzugt eine oder zwei Carboxylgruppen. Die Diole enthalten bevorzugt primäre oder sekundäre Hydroxylgruppen. Bei dem aliphatischen Rest kann es sich um lineares oder verzweigtes C₂-C₁₈-Alkatriyl oder C₂-C₁₈-Alktetriyl handeln. Bei dem cycloaliphatischen Rest kann es sich um C₃-C₁₂-, bevorzugt -C₄-C₈-, und besonders bevorzugt -C₅-C₆- Cycloalkyltriyl oder -Cycloalktetriyl, Monoalkylen-C₃-C₁₂-, bevorzugt -C₄-C₈-, und besonders bevorzugt -C₅-C₆-Cycloalkdiyl oder -Cycloalktriyl, oder Bisalkylen-C₃-C₁₂-, bevorzugt -C₄-C₈-, und besonders bevorzugt -C₅-C₆-Cycloalkyl oder -Cycloalkdiyl handeln.

Die Reste Carboxylgruppen enthaltender Diole können bevorzugt zum Beispiel der Formel I



entsprechen, worin

m für die Zahlen 1 oder 2 steht, und

R₂ einen trivalenten oder tetravalenten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 18, und bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen darstellt.

Der tri- und teravalente aliphatische Rest kann sich von linearen oder verzweigten Alkanen ableiten, zum Beispiel Ethan und den Isomeren von Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan,

Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan, Nonadecan und Eicosan.

Der tri- und teravalente cycloaliphatische Rest kann sich von Cycloalkanen ableiten, zum Beispiel Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclodecan und Cyclododecan. An die Ringe können ein oder zwei C₁-C₄-Alkylen, besonders Methylen oder Ethylen, gebunden sein.

Die mit Carboxylgruppen substituierten Diole sind bekannt, kommerziell erhältlich, oder nach bekannten und analogen Verfahren, zum Beispiel einer Epoxidierung olefinisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren mit nachfolgender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Epoxidgruppe, herstellbar. Einige Beispiele für Dihydroxycarbonsäuren sind 1,2-Dihydroxypropionsäure, 1,3-Dihydroxy-2-carboxy-propan, 1,2- oder 1,3-Dihydroxybuttersäure, 1,4-Dihydroxy-2-carboxy-butan, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-carboxy-propan, 1,5-Dihydroxy-3-carboxypentan, 1,6-Dihydroxy-3-carboxy-hexan, 1,2-Dihydroxy-8-carboxy-octan, 1,2- oder 2,3-Dihydroxy-10-carboxy-decan, 1,2- oder 3,4-Dihydroxy-12-carboxy-dodecan, 1,2- oder 1,3-Dihydroxy-14-carboxy-tetradecan, 1,2- oder 2,3- oder 3,4-Dihydroxy-16-carboxy-hexadecan, 1,2- oder 2,3- oder 3,4-Dihydroxy-17-carboxy-heptadecan, 1,2- oder 2,3- oder 3,4-Dihydroxy-18-carboxy-octan, 1,3-Dihydroxy-2-carboxymethyl-propan, 1,4-Dihydroxy-2-carboxymethyl-butan, 1,5-Dihydroxy-3-carboxymethyl-pentan, Weinsäure, 1,3-Dicarboxy-2,3-dihydroxy-propan, 1,4-Dicarboxy-2,3-dihydroxy-butan, 1,4-Dihydroxy-2,3-dicarboxy-butan, 1,4-Dihydroxy-2-carboxy-cyclohexan, und 1,4-Dihydroxymethyl-2-carboxy-cyclohexan.

Bevorzugte Carboxylgruppen enthaltende Diole sind 1,2-Dihydroxypropionsäure, 1,3-Dihydroxy-2-carboxy-propan, 1,2- oder 1,3-Dihydroxybuttersäure, 1,4-Dihydroxy-2-carboxy-butan, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-carboxy-propan, 1,5-Dihydroxy-3-carboxy-pentan, 1,6-Dihydroxy-3-carboxy-hexan und Weinsäure. Besonders bevorzugt sind 1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-carboxy-propan und Weinsäure.

Die erfindungsgemässen Polyurethane können zusätzlich

- c) Reste wenigstens eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder cycloaliphatisch-aliphatischen Diols, wenigstens eines oligomeren oder polymeren Oxaalkylenglykols, eines Polyesterdiols, Polycarbonatdiols oder Polylactondiols enthalten.

Die aliphatischen Diole können linear oder verzweigt sein und enthalten bevorzugt 2 bis 18, bevorzugter 2 bis 12, und besonders bevorzugt 2 bis 6 C-Atome. Beispiele für aliphatische Reste (Alkylen) sind zuvor für R₁ angegeben worden. Einige Beispiele für bevorzugte aliphatischen Diole sind Ethylen-, 1,2- und 1,3-Propylen-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butylen-, 1,2-, 1,3-, 1,4- und 1,5-Pentylen-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,5-Hexylenglykol, Heptandiole, Octandiole, Decandiole, Octadecandiole, Tetradecandiole, Hexadecandiole und Octadecandiole. Besonders bevorzugt sind C₂-C₆-Alkylendiolen.

Bei den cycloaliphatischen oder cycloaliphatisch-aliphatischen Resten kann es sich um ein-kernige Ringe oder mehrkernige verbundene, überbrückte oder kondensierte Ringsysteme handeln, wobei die Ringe 3 bis 12, bevorzugt 4 bis 8 und besonders bevorzugt 5 bis 6 Ringkohlenstoffatome enthalten. Beispiele für Letztere sind [2,2,1]-Bicycloheptan, [2,2,2]-Bicyclooctan, und [1,0,0]-Tricylodecan. Cyclische Reste sind bevorzugt mit zwei C₂-C₄-Hydroxalkyl und besonders bevorzugt mit zwei Hydroxymethyl substituiert. Beispiele für cycloaliphatische oder cycloaliphatisch-aliphatische Reste sind zuvor für R₁ genannt worden. Einige bevorzugte Beispiele für cycloaliphatische oder cycloaliphatisch-aliphatische Diole sind 1,3-Dihydroxycyclopentan, 1,3- und 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy- oder -dihydroxymethyl-1,1'-bicyclohexan, 1,4-Dihydroxymethyl-[2,2,1]-bicycloheptan oder 1,4-Dihydroxymethyl-[2,2,2]-bicyclooctan.

Oligomere oder polymere Oxaalkylenglykole leiten sich bevorzugt von C₂-C₆-Alkylendiolen ab, die linear oder verzweigt sein können und aus gleichen oder verschiedenen Alkylendiolen bestehen können. Bevorzugte Beispiele für Alkylendiole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol und 1,4-Butylenglykol. Einige Beispiele sind Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol, oligomere Ethylenglykole, Propylenglykole oder gemischte Ethylen-Propylenglykole mit bis zu 50 Oxaethylen- beziehungsweise Oxapropylen-einheiten, polymere Ethylenglykole, Propylenglykole oder gemischte Ethylen-Propylenglykole mit bis zu 500, vorzugsweise bis zu 300 Oxaethylen- beziehungsweise Oxapropyleneinheiten, und Polytetrahydrofuran (Polybutylenglykol).

Bei den Polyesterdiolen handelt es um Polyester aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen C₂-C₁₂-Alkylendiolen, bevorzugt C₂-C₆-Alkylendiolen, oligomeren oder polymeren Oxaalkylenglykolen, oder Mischungen besagter Diole, deren endständige Carboxylgruppen mit einem Diol verestert sind.

Bei den Polycarbonatdiolen handelt es sich um Polymere aus aliphatischen C₂-C₁₂-Alkylen diolen, bevorzugt C₂-C₆-Alkylendiolen, oligomeren oder polymeren Oxaalkylenglykolen, oder Mischungen besagter Diole und Phosgen oder Dialkylcarbonaten (zum Beispiel Dimethyl- oder Diethylcarbonaten).

Bei den Polylactondiolen handelt es sich um Polylactone, zum Beispiel Polyvalerolacton, deren endständige Carboxylgruppen mit einem Diol verestert sind.

Oligomere oder polymere Oxaalkylenglykole, Polyesterdiole, Polycarbonatdiole und Polylactondiole sind bekannt, nach analogen Verfahren herstellbar und kommerziell erhältlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Diolreste der Formel III,



worin

R₃ lineares oder verzweigtes C₂-C₁₈-Alkylen, bevorzugt C₂-C₁₂-Alkylen, und besonders bevorzugt C₂-C₆-Alkylen; C₃-C₁₂-Cycloalkylen, bevorzugt C₄-C₈-Cycloalkylen, und besonders bevorzugt C₅-C₆-Cycloalkylen; C₂-C₄-Alkylen-C₃-C₁₂-cycloalkylen, und bevorzugt C₂-C₄-Alkylen-C₅-C₆-cycloalkylen; C₂-C₄-Alkylen-C₃-C₁₂-cycloalkylen-C₂-C₄-Alkylen, und bevorzugt C₂-C₄-Alkylen-C₅-C₆-cycloalkylen-C₂-C₄-Alkylen; Bis-C₄-C₈-cycloalkylen und bevorzugt Bis-C₅-C₆-cycloalkylen bedeutet.

Die Reste oligomerer oder polymerer Oxaalkylenglykole leiten sich bevorzugt von linearen oder verzweigten C₂-C₆-Alkylen, besonders bevorzugt C₂-C₄-Alkylendiolen ab. Die oligomeren und polymeren Oxaalkylenglykole können 2 bis 1000, bevorzugt 2 bis 600, und besonders bevorzugt 2 bis 400 gleiche oder verschiedene Oxaalkyleneinheiten enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Oxaalkylenreste der Formel IV,



worin

R₄ gleiche oder verschiedene -C_rH_{2r}- bedeutet, r für eine Zahl von 2 bis 6 steht und bevorzugt 2 bis 4 steht, und n einen mittleren Zahlenwert von 2 bis 600 darstellt. R₄ bedeutet

bevorzugt Ethylen, 1,2- oder 1,3 Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen. Einige Beispiele für Oxaalkylenglykole, von den sich Reste der Formel IV ableiten können, sind Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethylen-1,2-propylenglykol, Polyoxaethylenglykol mit 3 bis 600 Oxaethylen-einheiten, Polyoxa-1,2-propylenglykol mit 3 bis 600 Oxapropyleneinheiten, gemischte Polyoxaethylenglykol/ Polyoxa-1,2-propylenglykole als statistische Oligomere und Polymere oder als Blockoligomere und Blockpolymere mit 3 bis 600 Oxaalkyleneinheiten, Poly-1,3-oxapro-pylen und Poly-1,4-oxabutylen (Polytetrahydrofuran).

Polyesterdiole sind für die Polyurethanchemie bekannt. Es kann sich um Hydroxyalkyl-ter-minierte Polymere von Hydroxycarbonsäuren oder aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und Diolen handeln. Beispiele für Hydroxycarbonsäuren sind ω -C₂-C₆-Alkylcarbonsäuren. Beispiele für Dicarbonsäuren sind 1,4-Cyclohexanddicarbon-säure, Terephthalsäure und Isophthalsäure. Beispiele für Diole sind lineare C₂-C₆-Alkylen-diole. Die Terminierung wird bevorzugt mit C₂-C₆-Alkylendiolen vorgenommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Polyurethane wiederkeh-rende Strukturelemente der Formeln I, II, III und/oder IV,



worin R₁, R₂, R₃, R₄ und m die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, einschliesslich der Bevorzugungen.

Die Menge der Strukturelemente der Formel I in den Polyurethanen kann 50 Mol-% betra-gen, bezogen auf 1 Mol des Polyurethans. Die Menge der Strukturelemente der Formel II kann zum Beispiel 50 bis 2 Mol-%, bevorzugt 50 bis 30 Mol-% betragen. Die Menge der Strukturelemente der Formeln III und/oder IV kann zum Beispiel 0 bis 48 Mol-%, bevorzugt 2 bis 25 Mol-% betragen. Die Molprozente ergänzen sich zu 100 Mol-%. Das Molekularge-

wicht (Gewichtsmittel) kann zum Beispiel von 2000 bis 150000, bevorzugt von 8000 bis 60000 g/mol betragen, gemessen durch GPC mit Toluol als Standard.

Bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen kann es sich um statistische Polymere oder Blockpolymere mit Blöcken aus Strukturelementen der Formeln I und II sowie Blöcken aus Strukturelementen der Formeln I und III, der Formeln I und IV, oder der Formeln I, III und IV handeln.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können zusätzlich dergestalt modifiziert werden, dass man Isocyanat-terminierte oder entsprechend verkappte (zum Beispiel mit Hydroxymethylacrylat) Isocyanat-terminierte Polyurethane nachträglich mit Mono- oder Bishydroxyl-modifizierten Polymeren umsetzt. Für solche Umsetzungen sind zum Beispiel die zuvor genannten Polyoxaalkylenglykole und Polyesterdirole geeignet. Andere geeignete Polymere sind zum Beispiel Poly(meth)acrylate, deren endständigen Carboxylgruppen mit Mercaptoethanol modifiziert sind. Bei diesen erfindungsgemäßen Polyurethanen sind die modifizierenden Polymerketten endständig gebunden. Weitere geeignete Polymere sind zum Beispiel Poly(meth)acrylate, deren endständigen Carboxylgruppen mit Thioglycerin mit einer Diolfunktion versehen sind. Bei diesen Polyurethanen sind die modifizierenden Polymerketten so gebunden, dass sie die Polyurethanblöcke miteinander verbinden und kammartige Strukturen ausbilden. Ferner können Hydroxyl-terminierte erfindungsgemäße Polyurethane mit Isocyanat-terminierten oder entsprechend verkappten (zum Beispiel mit Hydroxymethylacrylat) Isocyanat-terminierten Polyurethanen nachträglich modifiziert werden, wodurch man Blockpolyurethane erhält. Hierzu verwendbare Polyurethane sind bekannt oder analog herstellbar, zum Beispiel aus Diisocyanaten und Diolen, wie sie zuvor genannt wurden, einschliesslich der Bevorzugungen. Die Polyurethane sind verschieden von den erfindungsgemäßen Polyurethanen, da sie keine Diole mit kovalent gebundenen Carboxylgruppen enthalten. Mit solchen Blockpolymeren können zusätzlich gewünschte physikalische und mechanische Eigenschaften gezielt eingestellt und an spezifische Anwendungen angepasst werden.

Die Erfindung umfasst somit auch Polyurethane in Form von Blockcopolymeren mit Blöcken wiederkehrender Strukturelemente der Formeln I und II, und gegebenenfalls III und/oder IV, und gleichen oder verschiedenen Blöcken von Polyoxaalkylen diolen, Polyesterdiolen, Polyurethanen ohne pendente Carboxylgruppen, und Poly(meth)acrylsäure.

Erfindungsgemäß werden auch Salze der Polyurethane umfasst, zum Beispiel Erdalkalimetall- (Magnesium und Calcium) und bevorzugt Alkalimetallsalze (Natrium oder Kalium) und Ammoniumsalze von Ammoniak oder primären, sekundären oder tertiären C₁-C₁₂-Aminen, zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-n-butylamin, Triethylamin, Triethylamin, Tri-n-Propylamin, Tri-n-butylamin, Piperidin und Morpholin.

Die Herstellung der linearen Polyurethane kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, die für die Polyurethane vielfach in der einschlägigen Literatur beschrieben sind. Häufig geht man so vor, dass Diole in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt werden, ein Katalysator (organische Zinnverbindungen wie zum Beispiel Dibutylzinnlaurat) zugefügt wird, die Mischung erwärmt wird und dann das Isocyanat über einen längeren Zeitraum langsam zugegeben wird. Das erhaltene Polyurethan kann isoliert werden oder die Reaktionsmischung kann direkt zur Veresterung der Carboxylgruppen eingesetzt werden. Weitere Einzelheiten sind in den Beispielen angegeben.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich hervorragend zur weiteren Modifizierung unter teilweiser oder vollständiger Veresterung der freien Carboxylgruppen in den Strukturelementen der Formel II, um photovernetzbare Polymere bereitzustellen, die bei teilweiser Veresterung oder in Kombination mit polymeren Strukturelementen Carboxylgruppen enthaltender Polymerer zudem wasserlöslich sind. Ein besonderer Vorteil ist hierbei, dass der Säuregrad (Anzahl Carboxylgruppen) und die Vernetzbarkeit (Anzahl olefinisch ungesättigter Gruppen beziehungsweise Veresterungsgrad) in einem Verfahrensschritt beliebig eingestellt werden können. Zur Veresterung können zum Beispiel olefinisch ungesättigte Alkohole oder Glycidylvinylverbindungen verwendet werden.

Die erfindungsgemäss verwendeten Glycidylvinylverbindungen weisen jeweils einen Epoxidrest und einen Vinylrest auf, wobei ein Acrylatrest als Vinylrest bevorzugt ist. Beispiele solcher Glycidylvinylverbindungen finden sich unter anderem auch in US 4,927,884, Spalte 12, Zeilen 19 folgende. Mit einer Vinylgruppe substituierte organische Reste sind beispielsweise mit einer Vinylgruppe substituierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Reste. Bei den aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Restes kann es sich um gegebenenfalls substituiertes Alkylen, wie C₁-C₈-Alkylen, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylen, wie C₅-C₈-Cycloalkylen, gegebenenfalls substituiertes Arylen, wie Phenylen oder Naphthylen, oder gegebenenfalls substituiertes Alkenylen, wie C₂-C₈-Alkenylen handeln. Geeignete Substitu-

enten für die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Reste sind beispielsweise Hydroxylgruppen, C₁-C₈-Alkylgruppen und C₁-C₈-Alkoxygruppen. Bevorzugt sind die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Reste unsubstituiert.

Zur Veresterung geeignete Verbindungen sind besonders niedermolekulare, olefinisch ungesättigte Alkohole und Glycidylester niedermolekularer olefinisch ungesättigter Carbonsäuren. Niedermolekular kann im Rahmen der Erfindung Alkohole und Carbonsäuren mit 3 bis 8 und bevorzugt 3 bis 6 C-Atomen bedeuten. Einige bevorzugte Beispiele sind Allylalkohol, Crotonylalkohol, Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure. Besonders bevorzugt ist (Meth)acrylsäureglycidylester.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind lineare, vernetzbare Polyurethane aus

- a) wenigstens einem Diisocyanat mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen,
- b) wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist, und besagte Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit einem olefinisch ungesättigten C₃-C₈-Alkohol oder dem Glycidylester einer olefinisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure verestert sind, und
- c) gegebenenfalls wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist.

Die erfindungsgemäßen linearen, vernetzbaren Polyurethane können zusätzlich

- d) Reste wenigstens eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder cycloaliphatisch-aliphatischen Diols, wenigstens eines oligomeren oder polymeren Oxaalkylenglykols, eines Polyesterdiols, Polycarbonatdiols oder Polylactondiols enthalten.

Die erfindungsgemäßen linearen, vernetzbaren Polyurethane können zusätzlich Blockcopolymeren umfassen, wie es zuvor beschriebenen ist.

Der Veresterungsgrad kann zum Beispiel 0,1 bis 100, bevorzugt 1 bis 90 und besonders bevorzugt 5 bis 80% der Carboxylgruppen betragen. Der Veresterungsgrad kann über die Säurezahl bestimmt werden. Die Säurezahl kann zum Beispiel 0,2 bis 1,4 und bevorzugt 0,6 bis 1,4 mol KOH pro kg Polyurethan (fest) betragen, gemessen durch Titration mit KOH.

Im übrigen gelten die Ausgestaltungen, Ausführungsformen und Bevorzugungen, wie sie zuvor für die linearen und unvernetzbaren Polyurethane angegeben worden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die linearen, vernetzbaren Polyurethane wiederkehrende Strukturelemente der Formeln I und V, und gegebenenfalls II, III und/oder IV,



worin R₁, R₂, R₃, R₄ und m die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, einschliesslich der Bevorzugungen, und R₅ Allyl, Crotonyl, CH₂=CH₂-C(O)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂- oder CH₂=C(CH₃)-C(O)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂- darstellt.

Die vernetzbaren Polyurethane können durch Veresterung der linearen Polyurethane erhalten werden. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen kann man dem Reaktionsgemisch Inhibitoren zusetzen. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 70 bis 150 °C. Bei einer Veresterung können auch Alkalimetallalkoholate eingesetzt werden. Zweckmässig wird gebildetes Reaktionswasser während der Umsetzung entfernt. Glycidylester sind in der Regel reaktiver und werden daher bevorzugt verwendet. Weitere Einzelheiten sind in den Beispielen zu finden.

Bei den erfindungsgemässen vernetzbaren Polyurethanen handelt es sich je nach Molekulargewicht um flüssige bis feste Materialien, die in organischen Lösungsmitteln und Wasser löslich sind, und sowohl unter Einwirkung von Wärme als auch Strahlung, oder Wärme und Strahlung vernetzt werden können. Die Polyurethane können daher auch in unterschiedlichen Bereichen angewendet werden, wozu sie entsprechend den gewünschten Anwendungen formuliert werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

- a) erfindungsgemässes vernetzbares Polyurethan,
- b) einen Initiator für die thermische Vernetzung der olefinischen Gruppen, oder
- c) einen Photoinitiator, oder
- d) einen Initiator für die thermische Vernetzung der olefinischen Gruppen und einen Photoinitiator, und
- e) gegebenenfalls ein Verdünnungsmittel.

Die erfindungsgemäss Zusammensetzung kann zusätzlich polymere Bindemittel enthalten.

Beispiele für solche Bindemittel Polyacrylate und Ripoxy-Polymer (Showa Highpolymer Co., Ltd.). Die Bindemittel können in einer Menge von 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die Zusammensetzung.

Für die thermische Vernetzung wird in das Polyurethan ein Radikalbildner eingearbeitet, zum Beispiel organische Azoverbindungen wie Bisazoisobutyronitril oder Peroxide wie Diacyldibenzoylperoxid. Die Menge kann 0,01 bis 5 Gew.-% betragen, bezogen auf die Zusammensetzung.

Der erfindungsgemässen Zusammensetzung wird ein Photopolymerisationinitiator zugegeben, wenn die Zusammensetzung zum Beispiel durch UV-Belichtung vernetzt (gehärtet) wird. Typische Beispiele für Photopolymerisationinitiatoren sind Benzoin und Benzoinalkyl-ether wie Benzoin, Benzil, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoin-n-propylether, Benzoin-n-butylether, Benzoinisopropylether und ähnliche; Benzophenone wie Benzophenon, p-Methylbenzophenon, Michlers Keton, Methylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon, 4,4-Bisdiethylaminobenzophenon und ähnliche; Acetophenone wie Acetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloroacetophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Methyl-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanon, N,N-Dimethylaminoacetophenon und ähnliche; Thioxanthone und Xanthone wie 2,4-Dimethylthioxanthone, 2,4-Diethylthioxanthone, 2-Chlorothioxanthone, 2,4-Diisopropylthioxanthone und ähnliche; Anthraquinone wie Anthraquinon, Chloranthraquinon, 2-Methylanthraquinon, 2-Ethylanthraquinon, 2-tert-Butylanthraquinon, 1-Chloranthraquinon, 2-Amylanthraquinon, 2-Aminoanthraquinon und ähnliche; Ketale wie Acetophenondimethylketal, Benzylidimethylketal und ähnliche; Benzoësäureester wie Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, Ethyl-p-dimethylaminobenzoat und ähnliche; und Phenyldisul-

fide, 2-Nitrofluoren, Butyloin, Anisoinethylether, Azobisisobutyronitrile, Tetramethylthiuramdisulfid und ähnliche. Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination in der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthalten sein.

Der Photopolymerisationinitiator liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gewichtsprozent vor, bezogen auf der erfindungsgemässen Zusammensetzung.

Der erfindungsgemässen Zusammensetzung kann ausserdem ein Photopolymersationsbeschleuniger in Kombination mit dem Photopolymerisationinitiator zugegeben werden. Die Photopolymersationsbeschleuniger beschleunigen die Polymerisierungsreaktion. Typische Beispiele sind tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, 2-Dimethylaminoethanol und ähnliche.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzung kann ein Verdünnungsmittel enthalten, das zum Beispiel ein photopolymerisierbares Vinylmonomer und/oder ein organisches Lösungsmittel ist.

Die photopolymerisierbaren Vinylmonomeren werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Hydroxyalkylacrylaten, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat und ähnliche; Mono- oder Diacrylate von Glykolen, wie zum Beispiel Ethylenglycol, Methoxytetraethylenglycol, Polyethylenglycol, Propylenglycol und ähnliche, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat und ähnliche; Acrylamide, wie N,N-Dimethylacrylamid, N-methyloacrylamid, Methylenbisacrylamid, Diethylentriamintriacrylamid, Bisacrylamidoproxyethan, Bismethacrylamidoethylmethacrylat, N-[β -hydroxyethoxy]ethyl]acrylamid] und ähnliche, Aminoalkylacrylat, wie N,N-Dimethylaminoethylacrylat und ähnliche; polyvalente Acrylate von Polyolen wie Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Trihydroxyethylisocyanurat und ähnliche, und Ethylenoxidaddukte davon oder Propylenoxidaddukte; Phenoxyacrylate, Bisphenol A Diacrylat, und Acrylate von Ethylenoxidaddukten und Propylenoxidaddukten dieser Phenole; Acrylate von Glycidylethern wie Glycerindiglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Triglycidylisocyanurat und ähnliche; Melaminacrylat; und Methacrylate der obengenannten Acrylate.

Die organischen Lösungsmittel werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Ketone wie Methylethylketon, Cyclohexanon oder Methylisobutylketon und ähnliche; aromatische

Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Tetramethylbenzol und ähnliche; Glykolether wie Methylcellosolve, Butylcellosolve, Methylcarbitol, Butylcarbitol, Methoxypropanol, Diethyletheracetat, Methoxypropylacetat, Propylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonoethyl-ether, Triethylenglycolmonoethyl-ether und ähnliche; Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Acetate der obengenannten Glycolether und ähnliche; Alkohole wie Ethanol, Propanol, Ethylen-glycol, Propylenglycol und ähnliche; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Octan, Decane und ähnliche; und petrolische Lösungsmittel wie Petrolether, Petrolnaphtha, hydrogeniertes Petrolnaphtha, Naphtha-Lösungsmittel und ähnliche. Diese organischen Lösungsmittel dienen zur Verminderung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung was zu einer Verbesserung ihrer Auftragungseigenschaften führt.

Das Verdünnungsmittel kann alleine oder als Mischung mehrerer Verdünnungsmittel verwendet werden. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 10-50 Gew.-% des Verdünnungsmittels enthalten, bezogen auf die Zusammensetzung. Die Gewichtsprozente addieren sich stets zu 100 Gewichtsprozent.

Durch die Zugabe des photopolymerisierbares Vinylmonomers als Verdünnungsmittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird nicht nur die Viskosität gesenkt, sondern gleichzeitig auch die Photopolymerisationsgeschwindigkeit erhöht. Es können auch Eigenschaften wie die Entwickelbarkeit und Zähigkeit beeinflusst werden.

Weiter können Vernetzungsmittel (Epoxid, latentes Amin, Cyanat) zugegeben werden, die mit den Carboxylgruppen zu reagieren vermögen. Solche Vernetzungsmittel sind bekannt. Bevorzugt sind organische Polyepoxidverbindungen mit wenigstens 2 Epoxidgruppen im Molekül. Solche Polyepoxide sind vielfach bekannt. Bevorzugt sind Glycidylether von Diolen und Polyolen, zum Beispiel Bisphenol-A-, Bisphenol-S- und Bisphenol-F-diglycidylether und Glycidylether von Phenol- oder Kresolnovolaken sowie cycloaliphatische Epoxide. Ferner sind Diglycidylester von organischen Dicarbonsäuren geeignet. Die Glycidylether können mit Diolen verlängert sein oder es kann sich um Prepolymere handeln. Die Menge an Vernetzungsmittel kann zum Beispiel 0,1 bis 40 Gewichtsprozent betragen, bezogen auf das Polyurethan.

Beispiele für Epoxyverbindungen und Präpolymere sind Bisphenol S-Typ Epoxyharze wie EBPS-200 (Produkt von Nippon Kayaku), EPX-30 (Produkt von ACR Co.), Epiclon EXA-1514 (Produkt von Dainippon Ink Chemicals); Diglycidylphthalatharz wie Plemmer DGT

(Produkt von Nippon Yushi); heterocyclische Epoxyharze wie TEPIC (Produkt von Nissan Kagaku AG), Araldite PT810 (Produkt von Ciba Geigy Inc.); Bixylenol-Typ Epoxyharze wie YX-4000 (Produkt von Yuka Shell AG); Biphenol Typ Epoxyharze wie YL-6056 (Produkt von Yuka Shell); und Tetraglycidylxyleneoylethanharze wie ZX-1063 (Produkt von Toho Kasei AG); Novolak-Typ Epoxyharze wie EPPN-201, EOCN-103, EOCN-1020, EOCN-1025 und BREN (Produkte von Nippon Kayaku AG), ECN-278, ECN-292 und ECN-299 (Produkte von Asahi Chemicals), ECN-1273 und ECN-1299 (Produkte von Ciba Geigy Inc.), YDCN-220L, YDCN-220HH, YDCN-702, YDCN-704, YDPN-601 und YDPN-602 (Produkte von Toho Kasei AG), Epiclon-673, N-680, N-695, N-770 und N-775 (Produkte von Dainippon Ink Chemicals AG); Bisphenol A Typ Novolak Epoxyharze wie EPX-8001, EPX-8002, EPPX-8060 und EPPX-8061 (Produkte von Asahi Chemicals), Epiclon N-880 (Produkt von Dainippon Ink Chemicals AG); Chelatartige Epoxyharze wie EPX-49-60, EPX-49-30 (Produkte von Asahi Denka Kogyo); Gyoxal Typ Epoxyharze wie YDG-414 (Produkt von Toho Kasei AG); Amingruppen enthaltende Epoxyharze wie YH-1402 und ST-110 (Produkte von Toho Kasei AG), YL-931 und YL-933 (Produkte von Yuka Shell AG); Gummimodifizierte Epoxyharze wie Epiclon TSR-601 (Produkt von Dainippon Ink Chemicals), EPX-84-2, EPX-4061 (Produkte von Asahi Denka); Dicyclopentadien-phenolische Epoxyharze wie DCE-400 (Produkt von Yamawaki Kokusaku Pulp AG); Silikon modifizierte Epoxyharze wie X-1359 (Produkt von Asahi Denka Kogyp AG); und ϵ -Caprolacton modifiziertes Epoxyharz wie Plac G-402, G-710 (Produkte von Daicel Chemicals); und teilweise mit (Meth)acrylsäure veresterte Epoxyharze.

Weitere Beispiele für die durch Wärmeeinwirkung härtbaren Prepolymere sind Epikote® 180S70 (Yuka Shell Epoxy AG), Epiclone® N-670, Epiclone® N-673, Epiclone® N-680, Epiclone® N-690 und Epiclone® N-775 (Dainippon Ink Chemical AG), ECN-1273, ECN-1280 (Ciba Geigy AG).

Die Epoxide können auch in an sich bekannter Weise mit Polycarbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden unter Vernetzung gehärtet werden, wenn die erfindungsgemässen photovernetzbaren Polyurethane wenig oder keine Carboxylgruppen enthalten. Zur Härtung können auch die erfindungsgemässen Carboxylgruppen enthaltenden Polyurethane verwendet werden. Die Menge an Polycarbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden kann zum Beispiel 0,1-20 Gew.-% betragen, bezogen auf die Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäss Zusammensetzung kann ausserdem einen Epoxidhärter enthalten. Dieser dient zur Vernetzung der Epoxygruppen beim Erwärmen, so dass der mit der erfin-

dungsgemässen Zusammensetzung hergestellte Schutzfilm eine gute Wärmebeständigkeit, Feuchtigkeitsbeständigkeit und elektrische Eigenschaften aufweist. Beispiele dafür sind s-Triazin-Verbindungen wie Melamin, Ethyldiamino-s-triazine, 2,4-Diamino-s-triazin, 2,4-Diamino-6-tolyl-s-triazin, 2,4-Diamino-6-xylyl-s-triazin, und Derivate davon. Guanidin-Verbindungen wie Guanidin, Acetoguanidin, Benzoguanidin, 3,9-Bis[2-(3,5-diamino-2,4,6-triaza-phenyl)ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan und ähnliche und s-Triazinverbindungen davon, sind latente Epoxidhärter der Epoxyharze. Sie bewirken eine bessere Adhäsion zwischen Schutzfilm und Substrat. Dadurch kann Korrosion und Farbveränderungen des Kupfers bei der Herstellung von Leiterplatten vorgebeugt werden. Imidazolverbindungen beschleunigen die Adhäsion ebenfalls. Ausserdem eignen sich auch Polyamine wie Diaminodiphenylmethan, m-Phenyldiamin, Diaminodiphenylsulfon, Cyclohexylamin, m-Xylylen-diamin, 4,4'Diamino-3,3'-diethyldiphenylmethan, Diethylentriamin, Tetraethylpentamin, N-Aminoethylpiperazin, Isophoronediamin, Dicyandiamid, Harnstoff, Harnstoffderivate, polybasische Hydrazine und ähnliche, organische Säuresalze davon und/oder Epoxyaddukte davon; tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethyloctylamin, N,N-Dimethylanilin, N-Benzyldimethylamin, Pyridin, N-Methylpyridin, N-Methylmorpholin, Hexamethoxymethylmelamin, 2,4,6-Tris(dimethylaminophenol), N-Cyclohexyldimethylamin, Tetramethylguanidin, m-Aminophenol und ähnliche; organische Phosphine wie Tributylphosphin, Triphenylphosphin, Tris-2-cyanoethylphosphin und ähnliche; Kaliumsalze wie Tri-n-butyl(2,5-dihydroxyphenyl)phosphoniumbromid, Hexadecyltributylphosphoniumchlorid und ähnliche; quaternäre Ammoniumsalze wie Benzyltrimethylammoniumchlorid, Phenyltributylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumbromid und ähnliche; und photo-kationische Polymerisationskatalysatoren wie Diphenyliodoniumtetrafluoroborat, Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat, 2,4,6-triphenylthiopyryliumhexafluorophosphat, Irgacure 261 (Produkt von Ciba Geigy) und ähnliche. Die oben genannten Epoxidhärter können alleine oder in Kombination eingesetzt werden.

Die Epoxidhärter werden zweckmässigerweise in Gewichtsverhältnissen des Polyeopeoxides zu Epoxidhärter von 95:5 oder weniger, vorzugsweise 98:2 oder weniger eingesetzt. Durch das Vorliegen des Epoxidhärters in der obengenannten Menge findet eine ausreichende Vernetzung statt, so dass die gewünschte Wasser- und Hitzebeständigkeit erhalten wird, was die erfindungsgemäss Zusammensetzung gegenüber den bisher bekannten Zusammensetzungen besonders bevorzugt macht.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann ausserdem anorganische und/oder organische Füllstoffe enthalten, um die Adhäsionseigenschaften oder Härte von Formkörpern oder Schichten zu verbessern. Die anorganischen Füllstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Bariumsulfat, Bariumtitanat, pulverisiertes Siliconoxid, fein pulverisiertes Siliconoxid, amorphes Silica, Talk, Kreide, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Micapulver und ähnliche. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält bevorzugt bis zu 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5-40 Gewichtsprozent anorganische Füllstoffe.

Allylverbindungen wie Diallylphtalat-Prepolymer, Diallylisophthalat-Prepolymer und ähnliche können als organische Füllstoffe zugegeben werden. Durch die Zugabe der organischen Füllstoffe kann ausserdem die chemische Beständigkeit erhöht werden. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann bis zu 30 Gewichtsprozent, und besonders bevorzugt bis zu 20 Gewichtsprozent organische Füllstoffe pro 100 Gewichtsprozent des durch Belichtung härtbaren Prepolymers enthalten. Beispiele sind Daiso Dap und Daiso Isodap, hergestellt von Osaka Soda AG mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2'000-30'000 g/mol und Diallylisophthalat-Prepolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 5'000-20'000 g/mol.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann ausserdem Additive wie Farbstoffe, Pigmente, Gleitmittel, Entformungsmittel, Verdickungsmittel, Entschäumungsmittel, Verlaufs-mittel, Hitzepolymerisationsinhibitoren oder Antioxidantien enthalten. Mögliche Farbstoffe sind Phthalocyanin-Blau, Phthalocyanin-Grün, Iodin-Grün, Disazo-Gelb, Crystal-Violett, Titaniumoxid, Kohlenstoff-Schwarz, Naphthalen-Schwarz und ähnliche. Mögliche Hitzepolymerisationsinhibitoren sind Hydroquinon, Hydroquinonmonomethylether, tert-Butylcatechol, Pyrogallol, Phenothiazin und ähnliche. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Orben, Penton, Montmorillonit und ähnliche. Als Entschäumungsmittel eignen sich beispielsweise Fluorsilikon-artige, Fluorid-artige oder polymerartige Entschäumungsmittel.

Die vernetzbaren Polyurthane können zum Beispiel als duroplastische Formmassen unter Anwendung üblicher Formgebungsverfahren verwendet werden. Je nach Dicke der Formkörper kann die Vernetzung thermisch und/oder durch Strahlung erfolgen und damit eine Härtung erzielt werden. Den Formmassen können Zusätze zugegeben werden, mit denen man die Verarbeitung und Eigenschaften beeinflussen kann. Übliche Zusätze sind zum Beispiel Gleitmittel, Formtrennmittel, Weichmacher, Füllstoffe, verstärkende Füllstoffe, Pigmen-

te und Farbstoffe. Aus den duroplastischen Formmassen können technische Bauteile sowie Gebrauchsgegenstände hergestellt werden, die sich durch eine gute mechanische Beständigkeit auszeichnen.

Die vernetzbaren Polyurethane können auch als Klebstoffe zur permanenten Verbindung von unterschiedlichen Materialien wie zum Beispiel Metallen, Holz, Kunststoffen, Keramik, Glas, Quarzglas, Karton und Papier verwendet werden. Transparente und transluscente Materialien können nur mittels Bestrahlung, thermisch oder beidem verklebt werden. Opake Materialien verklebt man zweckmässig unter Einwirkung von Wärme. Verklebte Materialien weisen eine ausgezeichnete Haftfestigkeit und Schälbeständigkeit auf. Die Klebstoffe eignen sich daher zur Herstellung von Verbundmaterialien. Zur Verklebung können Lösungen, Dispersionen oder Pulver eingesetzt werden und die Verklebung kann zusätzlich unter Druck vorgenommen werden.

Die vernetzbaren Polyurethane können auch zur Beschichtung von Oberflächen entweder für dekorative Zwecke oder für Schutzzwecke verwendet werden. Für dekorative Zwecke können die beschichteten Oberflächen auch unter einer Maske photostrukturiert und die bestrahlten Anteile nach der Entwicklung mit zum Beispiel organischen Lösungsmitteln wässrigen Alkalien und Trocknung zusätzlich thermisch nachgehärtet werden. Die Schichtdicken können im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis 1 mm liegen. Die Formmassen zur Beschichtung können Zusätze wie Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Haftvermittler und Tenside enthalten. Die Beschichtung kann mit Lösungen, Dispersionen oder Pulvern vorgenommen werden, unter Anwendung bekannter Beschichtungsmethoden wie zum Beispiel Streichen, Rakeln, Giessen, Sprühen, Vorhanggiessen, elektrostatischen Sprühverfahren, Inkjet, Tauchbeschichtung und Siebdruck. Auf diese Weise sind zum Beispiel auch Druckplatten oder Druckwalzen herstellbar.

Ein für die erfindungsgemässe Zusammensetzung bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Verwendung als Ätzresist, Lötstoppmasken oder flüssiges Dielektrikum bei der Herstellung von Leiterplatten. Bei der Herstellung einer Leiterplatte mit einer photostrukturierten Schicht wird die gedruckte Leiterplatte zum Beispiel zunächst mit der erfindungsgemässen Zusammensetzung beschichtet und anschliessend zur Verdampfung eines Verdünnungsmittels unter Bildung eines Films getrocknet (60° bis 95°C für 15 bis 60 Minuten). Danach wird der Film vorzugsweise unter Verwendung einer gemusterten negativen Maske bildmässig belichtet. Die Belichtung kann auch direkt ohne Maske mit Laserbeschriftungsverfahren vorge-

nommen werden. Nach der Belichtung wird der Film entwickelt, um die nicht belichteten Stellen des Films zu entfernen. Schliesslich kann der Film durch Erwärmen nachgehärtet werden, wobei ein als Schutzfilm dienendes Lötresisttmuster auf der Leiterplatte erhalten wird. Die Wärmebehandlung zur Nachhärtung kann bei 100 bis 200 °C, vorzugsweise 120 bis 150 °C durchgeführt werden.

Als Strahlungsquellen eignen sich besonders UV-Quellen, zum Beispiel Quecksilber-Hochdrucklampen und Xenonlampen oder Laser einschliesslich UV-Laser.

Die Wahl der Entwicklerflüssigkeit richtet sich im wesentlichen nach dem Säurewert des vernetzbaren Polyurethans. Bei einem hohen Säurewert verwendet man vorteilhaft wässrige alkalische Entwickler. Beispiele für wässrige alkalische Lösungen sind wässrige Lösungen mit Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumphosphat, Natriumsilicat, Ammoniak, Amine und ähnliche und/oder wässrige Lösungen mit einem Tensid. Bei niederm Säurewert verwendet man zweckmässig organische Entwicklerflüssigkeiten, zum Beispiel Cyclohexanon, Xylol, Tetramethylbenzol, Butylcellosolv, Butylcarbitol, Propylenglycolmonomethylether, Cellosolveacetate, Propanol, Propylenglycol, Trichlorethan, Trichloroethylen, modifiziertes Trichlorethan [Eterna IR (Produkt von Asahi Kasei Kogyo), Squone EX-R (Produkt von Toa Gosei Kagaku), Kanden Triethan SR-A (Produkt von Kanto Denka Kogyo), Resisolve V-5 (Produkt von Asahi Glass)].

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung wird vorzugsweise in einem Set mit zwei Behältnissen A und B verkauft. Dabei können diejenigen Komponenten, die zusammen reagieren getrennt werden, so dass das Behältnis A die das durch Wärmeeinwirkung härtbare Vernetzungsmittel (Polyepoxidverbindungen) und das Behältnis B die übrigen Inhaltsstoffe der Zusammensetzung enthält, oder das Behältnis A eine Polycarbonsäure oder ein Carbonsäureanhydrid enthält, wenn das Polyurethan keine oder nur wenig Carboxylgruppen aufweist.

Formkörper oder Beschichtungen aus der erfindungsgemäsen Zusammensetzung weisen hervorragende physikalische, mechanische und elektrische Eigenschaften auf, zum Beispiel Härte, Temperaturschockbeständigkeit, und elektrischer Widerstand gemessen im feuchten Klima, Biegefestigkeit.

Gegebenenfalls photostrukturierte Beschichtungen aus der erfindungsgemäsen Zusammensetzung zeichnen sich durch ihre Haftfestigkeit, Bruchdehnung, Härte und Resistenz gegen

Behandlungsbädern aus. Ferner erzielt man eine hohe Photoreaktivität und damit kurze Belichtungszeiten bei der Bestrahlung mit vorzugsweise UV-Licht, verbunden mit einer hohen Auflösung.

Gegenstand der Erfindung sind auch Formkörper aus der gehärteten erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Materialien, in denen wenigstens eine Oberfläche mit einer gehärteten, gegebenenfalls photostrukturierten erfindungsgemäßen Zusammensetzung beschichtet ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Lötstoppmasken auf einer gedruckten Schaltung, umfassend die Schritte

- a) Beschichten einer Leiterplatte mit der erfindungsgemäßen photovernetzbaren Zusammensetzung,
- b) Trocknen der Schicht auf dem Substrat,
- c) bildmässiges Belichten der getrockneten Schicht unter einer negativen Photomaske oder mittels Laserbeschriftung,
- d) Behandeln der belichteten Schicht mit einem Entwickler zur Entfernung der unbelichteten Anteile, und
- e) gegebenenfalls thermische Härtung der entwickelten Schicht.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

Abkürzungen:

ACA 250	Polyacrylate resin, Daicel Chemical Industries, LTD
MPA=PMA	Methoxypropylessigsäureester
MP	Methoxypropanol
Cr-Hex-CEM	Crom (III) 2-ethyl-hexanoat
TMPTA	Trimethylopropane-triacrylate (Cray Valley)
Ebecryl 160	Poly[oxy-1,2-ethandiy-l-alpha,hydro-omega-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]]-ether und 2-ethyl-2 (hydroxymethyl)-1,3-propanediol (3:1), (UCB)
Irgacure 907	2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-morpholino-1-propanone (Ciba)
Orasolblau GN	Phthalocyanine-Farbstoff, Ciba
Quantacure ITX	2,4-isopropyl-thioxanthon, Rahn

Silbond FW 600AST	SiO ₂ , Quartzwerk Frechen
Dyhard UR 200	Substituierter aromatischer Harnstoff (Rahn)
Tego 900	Polysiloxane (Tego)
Sylloid161	Amorphe Kiesel säure, SiO ₂ , (Grace)
DER 331	Bisphenol-A Epoxidharz, (Dow)
Lionol Green 2Y-301	Phthalocyanine-Farbstoff, (Toyo)
Scripset	Copolmer Styrol / Maleinsäureanhydrid, Monsanto

A) Herstellungsbeispiele Carboxylgruppen enthaltender Polyurethane

Beispiel A1: Herstellung eines Dimethyolpropionsäure enthaltenden Polyurethans

38,70 Gewichtsteile Dimethyolpropionsäure (DMPA), 4,84 Gewichtsteile Polyethylenglycol 300 (POE300), 4,84 Gewichtsteile bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]-decan und 260,35 g des Lösungsmittels Methoxypropylacetate (MPA) werden in einen Reaktor gegeben und durch Rühren suspendiert. Danach wird 1 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gewicht der Diole, des Katalysators Dibutylzinndilaureat (DBTL) zugegeben. Durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird der Reaktor unter eine inerte Atmosphäre gesetzt. Die Reaktorvorlage wird auf 80 °C erhitzt und 51,5 Gewichtsteile Toluoldiisocyanate (TDI) werden tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zur Vorlage in den unter einem leichten Stickstoffüberdruck stehenden Reaktor gegeben. Nach Beendigung der Zugabe von TDI lässt man die Reaktionslösung solange bei 80 °C reagieren, bis die Konzentration des Diisocyanates auf weniger als 0,02 mol/kg abgenommen hat. Die Konzentration des Diisocyanates in einer gezogenen Probe wird nach der Zugabe eines Überschusses von Butylamin über eine Titration mit HCl indirekt bestimmt. Ist die Konzentration des Diisocyanates auf 0,02 mol/kg abgesunken, werden 84,85 g Dipropylenglycolmethylether zugegeben und für eine weitere Stunde bei 80 °C reagieren gelassen. Die so erhaltene Polymerlösung wird über Säuretitration (1,29 mol/kg), GPC (Mw:10 000 g/mol; D: 2,6) und Festkörperanalyse (44,98%) charakterisiert.

B) Polyurethane mit ungesättigten Seitenketten und freien Carbonsäuregruppen

Beispiel B1: Umsetzungsprodukt mit Glycidylmethacrylat

22,29 g Gewichtsteile Dimethyolpropionsäure (DMPA), 8,07 Gewichtsteile 1,4 Butandiol, 8,07 Gewichtsteile Polyethylenglycol 300 (POE300) und 273,13 g des Lösungsmittels Methoxypropylacetate (MPA) werden in einen Reaktor gegeben und unter Rühren suspendiert. Danach wird 1 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gewicht der Diole, des Katalysators Di-

butylzinndilaureat (DBTL) zugegeben. Durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird der Reaktor unter eine inerte Atmosphäre gesetzt. Die Reaktorvorlage wird auf 80 °C erhitzt und 61,57 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat (IPDI) wird tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zur Vorlage in den unter einem leichten Stickstoffüberdruck stehenden Reaktor gegeben. Nach Beendigung der Zugabe von IPDI lässt man die Reaktionslösung solange bei 80 °C reagieren, bis die Konzentration des Diisocyanates auf weniger als 0,02 mol/kg abgenommen hat. Die Konzentration des Diisocyanates in einer gezogenen Probe wird nach der Zugabe eines Überschusses von Butylamin über eine Titration mit HCl indirekt bestimmt. Ist die Konzentration des Diisocyanates auf 0,02 mol/kg abgesunken, werden 88,73 g Dipropylenglycolmethylether zugegeben und für eine weitere Stunde bei 80°C reagieren gelassen.

Danach wird die Temperatur auf 95 °C erhöht und Luft wird unter der Reaktionsoberfläche eingeleitet. Nach der Zugabe von 0,2 Gewichtsprozent di-tert-butyl-p-Kresol und 0,2 Gewichtsprozent Cr-Hex-CEM werden 6,1 Gewichtsteile Glycidylmethacrylat über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionslösung noch für weitere 10 Stunden bei 90,°C reagieren. Die so erhaltene Polymerlösung wird über Säuretitration (0,51 mol/kg), Epoxidtitration (0,02 mol/kg), GPC (Mw: 15700 g/mol; D: 3,18) und Festkörperanalyse (48%) charakterisiert.

Beispiel B2: Umsetzungsprodukt mit Glycidylmethacrylat

35,51 Gewichtsteile Dimethyloipropionsäure (DMPA), 3,95 Gewichtsteile Polyethylenglycol 300 (POE300) und 212,81 g des Lösungsmittels Methoxypropylacetate (MPA) werden in einen Reaktor gegeben und unter Rühren suspendiert. Danach wird 1 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gewicht der Diole, des Katalysators Dibutylzinndilaureat (DBTL) zugegeben. Durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird der Reaktor unter eine inerte Atmosphäre gesetzt. Die Reaktorvorlage wird auf 80 °C erhitzt und 60,54 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat (IPDI) werden tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zur Vorlage in den unter einem leichten Stickstoffüberdruck stehenden Reaktor gegeben. Nach Beendigung der Zugabe von IPDI lässt man die Reaktionslösung solange bei 80 °C reagieren, bis die Konzentration des Diisocyanates auf weniger als 0,02 mol/kg abgenommen hat. Die Konzentration des Diisocyanates in einer gezogenen Probe wird nach der Zugabe eines Überschusses von Butylamin über eine Titration mit HCl indirekt bestimmt. Ist die Konzentration des Diisocyanates auf 0,02 mol/kg abgesunken, werden 88,73 g Dipropylenglycolmethylether zugegeben und für eine weitere Stunde bei 80 °C reagieren gelassen.

Danach wird die Temperatur auf 95 °C erhöht und Luft wird unter der Reaktionsoberfläche eingeleitet. Nach der Zugabe von 0,2 Gewichtsprozent di-tert-butyl-p-Kresol und 0,2 Gewichtsprozent Cr-Hex-CEM werden 17,5 Gewichtsteile Glycidymethacrylat über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionslösung noch für weitere 10 Stunden bei 90 °C reagieren. Die so erhaltene Polymerlösung wird über Säuretitration (0,42 mol/kg), Epoxidtitration (0,04 mol/kg), GPC (Mw: 25000 g/mol; D: 5,19) und Festkörperanalyse (49%) charakterisiert.

Beispiel B3: Herstellung eines Blockcopolymeren

Polymerlösung I:

28,9 Gewichtsteile Dimethyloolpropionsäure (DMPA), 7,2 Gewichtsteile Polyethylenglycol 300 (POE300) und 116,25 g des Lösungsmittels Methoxypropylacetate (MPA) werden in einen Reaktor gegeben und durch Rühren suspendiert. Danach wird 1 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gewicht der Diole, des Katalysators Dibutylzinndilaureat (DBTL) zugegeben. Durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird der Reaktor unter eine inerte Atmosphäre gesetzt. Die Reaktorvorlage wird auf 80 °C erhitzt und 63,9 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat (IPDI) wird tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zur Vorlage in den unter einem leichten Stickstoffüberdruck stehenden Reaktor gegeben. Nach Beendigung der Zugabe von IPDI lässt man die Reaktionslösung solange bei 80 °C reagieren, bis die Konzentration des Diisocyanates auf weniger als 0,02 mol/kg abgenommen hat. Die Konzentration des Diisocyanates in einer gezogenen Probe wird nach der Zugabe eines Überschusses von Butylamin über eine Titration mit HCl indirekt bestimmt. Die so erhaltene Polymerlösung wird über Säuretitration (1,26 mol/kg), GPC (Mw: 11900 g/mol; D: 3,2) und Festkörperanalyse (58,6%) charakterisiert.

Polymerlösung II:

33,6 Gewichtsteile 1,4 Butandiol und 124,84 g des Lösungsmittels Methoxypropylacetate (MPA) werden in einen Reaktor gegeben und durch Rühren vermischt. Danach wird ein Gewichtsprozent, berechnet auf das Gewicht der Diole, des Katalysators Dibutylzinndilaureat (DBTL) zugegeben. Durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird der Reaktor unter eine inerte Atmosphäre gesetzt. Die Reaktorvorlage wird auf 80 °C erhitzt und 66,4 Gewichtsteile Isophorondiisocyanate (IPDI) wird tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zur Vorlage in den unter einem leichten Stickstoffüberdruck stehenden Reaktor gegeben. Nach Beendigung der Zugabe von IPDI lässt man die Reaktionslösung solange bei 80 °C reagieren,

bis die Konzentration des Diisocyanates auf weniger als 0,02 mol/kg abgenommen hat. Die Konzentration des Diisocyanates in einer gezogenen Probe wird nach der Zugabe eines Überschusses von Butylamin über eine Titration mit HCl indirekt bestimmt. Die so erhaltene Polymerlösung wird mittels GPC (Mw: 3300 g/mol; D: 1,9) und Festkörperanalyse (53,1%) charakterisiert.

Blockcopolymer:

198,4g Polymerlösung I werden in einem Reaktor mit 107 g Polymerlösung II und 1 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gewicht der Diole, des Katalysators Dibutylzinndilaureat (DBTL) unter Röhren unter inerter Atmosphäre für 15 Stunden bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Die Konzentration des Diisocyanates in einer gezogenen Probe wird nach der Zugabe eines Überschusses von Butylamin über eine Titration mit HCl indirekt bestimmt. Nachdem die Konzentration von Isocyanatgruppen auf kleiner 5% des Ausgangswertes abgesunken ist, werden 51,52g DPM zugegeben und die Reaktion für eine weitere Stunde bei 80 °C fortgeführt. Die so erhaltene Polymerlösung wird über Säuretitration (0,65 mol/kg), GPC (Mw: 36700 g/mol; D: 6,6) und Festkörperanalyse (47,9%) charakterisiert.

Umsetzung mit Glycidymethacrylat:

Danach wird die Temperatur auf 95 °C erhöht und Luft wird unter der Reaktionsoberfläche eingeleitet. Nach der Zugabe von 0,2 Gewichtsprozent di-tert-butyl-p-Kresol und 0,2 Gewichtsprozent Cr-Hex-CEM werden 5,6 Gewichtsteile Glycidymethacrylat über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionslösung noch für weitere 10 Stunden bei 90 °C reagieren. Die so erhaltene Polymerlösung wird über Säuretitration (0,45mol/kg, Epoxidtitration (0,03 mol/kg), GPC (Mw: 36000g/mol; D:6,6) und Festkörperanalyse (51,5%) charakterisiert.

C) Anwendungsbeispiele

Beispiel C1: Lötstoppmasken

Die in der nachfolgenden Tabelle angeführten Bestandteile der beiden Komponenten werden vermengt und mittels einer Dreiwalzenmühle zu einer homogenen Masse vermahlen. Der Vorgang wird dreimal wiederholt, sodass die Partikelgröße der grössten, festen Bestandteile der fertigen Formulierung nicht grösser als 3 µm ist. Harz- und

Härterkomponente werden unmittelbar vor der Applikation im angegebenen Verhältnis gemischt.

Tabelle: Formulierungen für Lötstoppmaskenapplikation

	Formulierung C1a (Gewichtsteile)	Formulierung C1b (Gewichtsteile)	Formulierung C1c (Gewichtsteile)	Formulierung C1d (Gewichtsteile) (Vergleich)
Harz				
Harz B1		50,00		
Harz B2			50,00	
Harz B3	50,00			
Harz ACA250				50,00
MPA	3,40	3,40	3,40	3,40
Irgacure 907	3,35	3,35	3,35	3,35
Quantacure ITX	1,20	1,20	1,20	1,20
Silbond FW 600AST	21,80	21,80	21,80	21,80
Benzotriazol	0,03	0,03	0,03	0,03
Dicyandiamid	0,03	0,03	0,03	0,03
Dyhard UR 200	0,25	0,25	0,25	0,25
Tego 900	0,09	0,09	0,09	0,09
Syloid161	3,85	3,85	3,85	3,85
Harzkomponente (total)	83,97	83,97	83,97	83,97
Härter				
Ebecryl 160	7,10	7,10	7,10	7,10
PMA	3,20	3,20	3,20	3,20
Hydrochinon	0,002	0,002	0,002	0,002
DER 331	5,37	5,37	5,37	5,37
Lionol Green 2Y-301	0,36	0,36	0,36	0,36
Härterkomponente (total)	16,03	16,03	16,03	16,03

Die Formulierung wird mittels einer Siebdruckapplikation auf die Oberfläche einer mit Kupfer beschichteten Platte aufgebracht und in einem Konvektionsofen bei 80 °C für 50 Minuten getrocknet. Die beschichtete Oberfläche wird durch eine Photomaske mit UV-Licht (365 nm, 400 mJ/cm²) bestrahlt. Nicht belichtete Teile der Beschichtung werden mit 1%-iger wässri-

ger Na_2CO_3 -Lösung bei einem Sprühdruck von 2 kg/cm^2 für 60 Sekunden von der Platte entfernt. Anschliessend wird die Beschichtung thermisch gehärtet (150°C , 60 Minuten).

Folgende Tests werden in einer Lötstoppmaskenapplikation durchgeführt.

A. Klebefreie Beschichtungsüberfläche nach dem Trocknen

Die Oberflächenbeschichtung wird als klebefrei (kf) bewertet, wenn die Photomaske nach der Belichtung keine Haftung an der Oberfläche zeigt.

B. Härte nach dem Trocknen

Die Formulierung wird auf eine mit Kupfer beschichtete Platte aufgebracht und für 5 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Danach wird die Platte für 50 Minuten in einem Konvektionsofen bei 80°C getrocknet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Härte der Beschichtung wird über die Bestimmung der Bleistifthärte gemessen. Die angegebene Bleistifthärte bezieht sich auf die Härte eines Bleistifts, der, wenn er mit leichtem, konstanten Druck unter einem Winkel von 45° an der Oberfläche entlang bewegt wird, keine sichtbaren Beschädigungen der Oberfläche bewirkt. Die Härte der verwendeten Bleistifte ist 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, wobei sich 6B auf den weichsten, 3H auf den härtesten Bleistift bezieht.

C. Photoreaktivität der Beschichtung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 400 mJ/cm^2) durch eine Maske bestrahlt und danach entwickelt. Die Photoreaktivität der Beschichtung wird unter Verwendung einer Stouffer Sensitivitätsskala 21 (SSG21) bestimmt.

D. Adhesion der Beschichtung zur Kupferoberfläche

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 400 mJ/cm^2) durch eine Maske bestrahlt. Nach der Entwicklung wird die beschichtete Oberfläche für 60 Minuten bei 150°C thermisch gehärtet. Die Adhesion der gehärteten Beschichtung zur Kupferoberfläche wird über die Durchführung eines Gitterschnittests bestimmt. Dafür wird die beschichtete Oberfläche zuerst in einem definierten Muster geritzt und danach ein Klebestreifen (Scotch Brand 9898) auf das entstandene Muster gedrückt und wieder entfernt (Klebestreifentest).

Die Güte der Adhesion wird beurteilt als:

- oo kein Abbruch der Kanten der Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters
- o leichte Beschädigung der Kanten der Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters
- x starke Beschädigung der Kanten der Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters

xx die Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters ist vollständig entfernt

E. Lösungsmittelbeständigkeit

Beschichtet, getrocknete, belichtete, entwickelte und thermisch gehärtete Platten werden bei Raumtemperatur für 10 Minuten in CH₂Cl₂ inkubiert. Der Zustand der Beschichtung nach der Inkubation wird über die Messung der Bleistifthärte wie folgt beurteilt:

- oo... Bleistifthärte der beschichteten Oberfläche entspricht der vor der Inkubation gemessenen
- o geringe Abweichung der Bleistifthärte nach der Inkubation
- x starke Abweichung der Bleistifthärte nach der Inkubation
- xx Bildung von Blasen, Quellung und Ablösung der Beschichtung von der Oberfläche

F. Beständigkeit gegenüber chemischer Ni-Au Oberflächenbeschichtung

Eine chemische Ni-Au Oberflächenbeschichtung von prozessierten Platten wird nach standardisierten Verfahren durchgeführt (Shipley, Atotech). Haftungsverluste der Lötstopfmaske gegenüber der Kupferoberfläche werden über die Durchführung eines Klebestreifentests (siehe D) bestimmt und wie folgt beurteilt:

- oo keine Haftungsverluste
- o geringfügige Haftungsverluste
- x starke Haftungsverluste
- xx totaler Haftungsverlust

G. Beständigkeit gegenüber Lötprozess

Beschichtet, getrocknete, belichtete, entwickelte und thermisch gehärtete Platten werden zuerst in Flux (25%Colophonium in Isopropanol) getaucht. Die Platten werden danach für 60 Sekunden getrocknet und dreimal für je 10 Sekunden in ein Lötbad (288°C) getaucht. Danach wird der Zustand der Beschichtung wie folgt beurteilt:

- oo keine Veränderung der beschichteten Oberfläche
- o geringfügige Veränderung der beschichteten Oberfläche
- x starke Veränderung, Risse in der beschichteten Oberfläche
- xx Blasenbildung, Quellung und Ablösung der beschichteten Oberfläche

H. Auflösung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 400 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt und danach entwickelt. Die Auflösung wird unter Verwendung einer Stouffer Auflösungsskala (SRG) bestimmt.

I. Druckkochtopftest

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 400 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt, entwickelt, 1 Stunde bei 150 °C gehärtet und danach für 72 Stunden in einem Druckkochtopf bei 120 °C und 1.5 bar inkubiert. Der Zustand der beschichteten Oberfläche wird danach wie folgt beurteilt:

- oo keine Veränderung der beschichteten Oberfläche
- o. geringfügige Veränderung der beschichteten Oberfläche
- x starke Veränderung der beschichteten Oberfläche
- xx Blasenbildung, Quellung und Ablösung der beschichteten Oberfläche

J. Strippen

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 400 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt, entwickelt, 1 Stunde bei 150 °C gehärtet und danach in eine 50%-ige wässrige KOH Lösung bei 90 °C inkubiert. Nach definierten Zeitintervallen werden die Platten aus der Lösung genommen und wenn nötig mit einer Bürste durch 20 Bürstenstriche gebürstet. Platten werden als gestript gewertet, wenn die Lötstopfmaske vollständig sowohl vom Laminat als auch den Kupferbahnen entfernt ist.

K. Erichsen Biegetest

Die Biegefestigkeit der Beschichtungen wurde mittels eines Erichsen 202C nach DIN 53156 ermittelt.

L. Temperaturschocklagerung:

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 400 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt, entwickelt, 1 Stunde bei 150 °C gehärtet und danach für 100 Zyklen (-65 °C, 15 min. / +125°C, 15min.) einer Temperaturschocklagerung unterzogen. Der Test wird wie folgt beurteilt:

- oo keine Veränderung der beschichteten Oberfläche
- o geringfügige Veränderung der beschichteten Oberfläche
- x starke Veränderung (Risse) der beschichteten Oberfläche

Tabelle: Resultate mit Beispiels C1

Test	Formulierung C1a	Formulierung C1b	Formulierung C1c	Formulierung C1d (Vergleich)
Klebefreie Oberfläche	kf	kf	kf	kf
Photosensitivität (SSG) (400 mJ/cm ²)	11	13	11	12
Adhesion zu Kupfer	oo	oo	oo	o
Lösungsmittelbeständigkeit	oo	oo	oo	oo
Ni-Au-Beständigkeit	oo	oo	oo	o
Lötprozessbeständigkeit	oo	o	oo	x
Auflösung (SRG, mill)	1,5	1,2	1	1,7
Druckkokchtopftest	o	oo	o	x
Erichson (mm)	1,4	1,0	1,0	0,35
Strippen (min)	15	45	15	>60
Bleistifthärte nach Trocknen	B	2B-3B	B	4B
Temperaturschocklagerung	o	oo	o	x

Beispiel C2: Flüssigätzresist

Die in Tabelle angeführten Bestandteile werden vermengt und mit einem Dispermat (200rpm, 60 °C, 30 min) zu einer homogenen Lösung verarbeitet und filtriert (Porengröße des Filters: 2).

Tabelle: Formulierungen für eine Flüssigätzresistapplikation

	Formulierung C2a	Formulierung C2b (Vergleich)
Harz B2	74,66	
Harz Scriptset		74,66
Ebecryl 220	2,96	2,96
Ebecryl 350	0,23	0,23
Irgacure 907	2,52	2,52
Rheomet 4	0,23	0,23
SR454	6,76	6,76
Mitsui UV blue 236	0,05	0,05
BYK 330	0,05	0,05
2,4-isopropyl-thioxanthon	1,26	1,26
2,6-di-tert-butyl-p-kresol	0,02	0,02
Total	100	100

Mittels eines horizontalen Rollercoaters wird die Formulierung auf ein mit Kupfer beschichtetes Glasfaser verstärktes Epoxy-Laminat appliziert. Die beschichteten Platten werden in einem Konvektionsofen bei 80 °C für 3 Minuten getrocknet und anschliessend durch eine Maske mit UV-Licht bestrahlt (365 nm, 120mJ/cm²). Die Schichtdicke (9-11µm) der Beschichtung wird mit einem Isoscope (Fischer) gemessen. Nicht vernetzte Teile der Beschichtung werden mit 1% wässriger Na₂CO₃-Lösung bei einem Sprühdruck von 2,0 kg/cm² für 60 Sekunden entfernt. Nicht beschichtetes Kupfer der Platten wird mit Aetzlösung (2-3 N wässrige HCl, 80 – 140g Kupfer/l) bei einem Sprühdruck von 2 bar entfernt.

Folgende Tests werden durchgeführt, um die Eigenschaften der Formulierungen in einer Flüssigaetzresistapplikation zu bestimmen. Alle Tests werden im Vergleich zu einer Referenzformulierung als internen Standard durchgeführt.

1. Härte nach dem Trocknen

Die Formulierung wird auf eine mit Kupfer beschichtete Platte aufgebracht und für 5 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Danach wird die Platte für 3 Minuten in einem Konvektionsofen bei 80 °C getrocknet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Härte der Beschichtung wird über die Bestimmung der Bleistifthärte gemessen. Die angegebene Bleistifthärte bezieht sich auf die Härte eines Bleistifts, der, wenn er mit leichtem, konstanten Druck unter einem Winkel von 45° an der Oberfläche entlang bewegt wird keine sichtbaren Beschädigungen der Oberfläche bewirkt. Die Härte der verwendeten Bleistifte ist 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, wobei sich 6B auf den weichsten, 3H auf den härtesten Bleistift bezieht.

2. Härte im Entwickler

Nach der Belichtung mit UV-Licht wird die beschichtete Kupferplatte für eine Minute bei 30 °C in eine Entwicklerlösung gegeben. Die Platte wird aus diesem Bad entfernt und die Bleistifthärte der nassen Oberfläche, wie unter Punkt 1 beschrieben, bestimmt.

3. Photoreaktivität der Beschichtung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt. Die Photoreaktivität der Beschichtung wird unter Verwendung einer Stouffer Sensitivitäts-Skala 21 (SSG21) bestimmt.

4. Auflösung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt. Die Auflösung wird unter Verwendung einer Stouffer Auflösungsskala (SRG) bestimmt.

5. Entwicklung

Eine beschichtete und getrocknete Platte wird in ein unter leichter Agitation stehendes Bad mit Entwicklerlösung (1%-iger wässriger Na₂CO₃) bei einer Temperatur von 30 °C gegeben und die Zeit, die benötigt wird bis sich die Beschichtung von der Platte abzulösen beginnt gemessen.

6. Strippbarkeit

Eine beschichtete, getrocknete und belichtete Platte wird in ein unter heftiger Agitation stehendes Bad mit Stripplösung (4%ig aqu. NaOH) bei einer Temperatur von 45°C gegeben und die Zeit, die benötigt wird bis sich die Beschichtung von der Platte abzulösen beginnt gemessen.

7. Ätzen

Die Qualität der Kupferbahnen nach dem Ätzen wird sowohl mit Licht- als auch Elektronenmikroskopie beurteilt.

Beurteilungskriterien:

- oo. gerade Linien von konstanter Kupferdicke
- o.. gerade Linien mit leichten Abweichungen in der Kupferdicke
- x. wellenförmige Linien von konstanter Kupferdicke
- xx. wellenförmige Linien mit leichten Abweichungen in der Kupferdicke

Tabelle: Resultate von Beispiel C2

Test	Formulierung C2a	Formulierung C2b (Vergleich)
Bleistifthärte im Entwickler	B	>5B
Photosensitivität (SSG)	9	5
Auflösung SRG (mill)	<0,5	<0,5
Entwicklungs-geschwindigkeit (sec)	60	60
Strippbarkeit (sec)	60	60
Ätzen	oo	o

Patentansprüche:

1. Lineare Polyurethane aus

- a) wenigstens einem Diisocyanat mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, und
- b) wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist.

2. Polyurethane gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich

- c) Reste wenigstens eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder cycloaliphatisch-aliphatischen Diols, wenigstens eines oligomeren oder polymeren Oxaalkylenglykols, eines Polyesterdiols, Polycarbonatdiols oder Polylactondiols enthalten.

3. Lineare, vernetzbare Polyurethane aus

- a) wenigstens einem Diisocyanat mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen,
- b) wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist, und besagte Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit einem olefinisch ungesättigten C₃-C₈-Alkohol oder dem Gycidylester einer olefinisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure verestert sind, und
- c) gegebenenfalls wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist.

4. Lineare, vernetzbare Polyurethane gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich

- d) Reste wenigstens eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder cycloaliphatisch-aliphatischen Diols, wenigstens eines oligomeren oder polymeren Oxaalkylenglykols, eines Polyesterdiols, Polycarbonatdiols oder Polylactondiols enthalten.

5. Zusammensetzung, enthaltend

- a) ein vernetzbares Polyurethan gemäss Anspruch 3 oder 4,
- b) einen Initiator für die thermische Vernetzung der olefinischen Gruppen, oder
- c) einen Photoinitiator, oder
- d) einen Initiator für die thermische Vernetzung der olefinischen Gruppen und einen Photoinitiator, und
- e) gegebenenfalls ein Verdünnungsmittel.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich

- f) ein polymeres Bindemittel enthält.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Vernetzungsmittel enthält, die mit den Carboxylgruppen zu reagieren vermögen.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel ein Polyepoxid mit wenigstens 2 Epoxidgruppen im Molekül ist.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine Polycarbonsäure oder Carbonsäureanhydride zur thermischen Vernetzung der Polyepoxide enthält.

10. Formkörper aus der gehärteten Zusammensetzung gemäss Ansprüchen 5 bis 9.

11. Materialien, in denen wenigstens eine Oberfläche mit einer gehärteten, gegebenenfalls photostrukturierten Zusammensetzung gemäss Ansprüchen 5 bis 9 beschichtet ist.

12. Verfahren zur Herstellung von Lötstoppmasken auf einer gedruckten Schaltung, umfassend die Schritte

- a) Beschichten einer Leiterplatte mit der erfindungsgemässen photovernetzbaren Zusammensetzung,
- b) Trocknen der Schicht auf dem Substrat,
- c) bildmässiges Belichten der getrockneten Schicht unter einer negativen Photomaske oder mittels Laserbeschriftung,
- d) Behandeln der belichteten Schicht mit einem Entwickler zur Entfernung der unbelichteten Anteile, und

e) gegebenenfalls thermische Härtung der entwickelten Schicht.

13. Verwendung der Zusammensetzung gemäss den Ansprüchen 5 bis 9 als Formmasse zur Herstellung von Formkörpern, als Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Oberflächen, als Klebstoff zum Verbinden von Materialien, oder als Ätzresist, Lötstoppmasken oder flüssiges Dielektrikum bei der Herstellung von Leiterplatten.

Zusammenfassung

Lineare, vernetzbare Polyurethane aus (a) wenigstens einem Diisocyanat mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, (b) wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist, und besagte Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit einem olefinisch ungesättigten C₃-C₈-Alkohol oder dem Gcidylester einer olefinisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure verestert sind, und (c) gegebenenfalls wenigstens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, an dessen Kohlenstoffkette wenigstens eine Carboxylgruppe kovalent gebunden ist.

Die Polyurethane eignen sich alleine oder in Abmischung mit anderen reaktiven Komponenten zur thermischen und/oder photochemischen Vernetzung in vernetzbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern, Beschichtungen und besonders Lötstoppmasken.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.